



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 51 910 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 20/30**  
B 01 D 67/00  
B 01 D 53/22

(21) Aktenzeichen: 100 51 910.5  
(22) Anmeldetag: 19. 10. 2000  
(43) Offenlegungstag: 2. 5. 2002

(71) Anmelder:  
membrana mundi GmbH, 64293 Darmstadt, DE  
(74) Vertreter:  
Maiwald Patentanwalts-GmbH, 80335 München

(72) Erfinder:  
Noack, Andreas, Dr., 63322 Rödermark, DE  
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE 41 32 971 C2  
DE 197 29 642 A1  
DE 195 27 785 A1  
US 56 95 818  
US 51 04 425

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) Flexible, poröse Membranen und Adsorbentien, und Verfahren zu deren Herstellung  
(55) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen und porösen Adsorbentien auf Basis oxidischer und/oder nichtoxidischer Keramik einschließlich Kohlenstoff, gekennzeichnet durch die Schritte:  
a) Herstellung einer flächigen, papierartigen Grundmatrix, deren Bestandteile im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, auf einer Papiermaschine;  
b) Behandeln der Grundmatrix unter Pyrolysebedingungen bei erhöhter Temperatur in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist;  
c) Behandeln der pyrolysierten Grundmatrix mittels chemischer Dampfphasenabscheidung und/oder Dampfphaseninfiltration (CVD/CVI) zur Abscheidung geeigneter Precursoren.  
Die Erfindung betrifft ferner nach dem genannten Verfahren herstellbare Membranen und damit herstellbares Material sowie deren Verwendung zur Fluidtrennung und -reinigung.

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flexible, poröse Membranen und Adsorbentien für die Anwendung in Gastrennverfahren und dergleichen, Verfahren zu deren Herstellung und damit herstellbare poröse, flexible Materialien.
- 5 [0002] Flüssige, gasförmige und dampfförmige Fluidgemische können an Membranen aufgetrennt werden. Hierbei wird mindestens eine Komponente des Fluidgemisches von der Membran zurückgehalten und als sogenanntes Retentat abgeführt, wohingegen mindestens eine weitere Komponente des Fluidgemisches in der Lage ist, durch die Membran hindurchzutreten und als Permeat auf der anderen Seite dieser Membran aufzutreten und abgeführt zu werden.
- [0003] Je nach Art des aufzutrennenden Stoffgemisches werden verschiedenartige Membranwerkstoffe verwendet.
- 10 Diese umfassen hochmolekulare, meist für die Trennaufgabe passend hergestellte abgewandelte Naturprodukte, Synthesepolymeren und Sondermaterialien wie beispielsweise Celluloseacetate, -butyrate und -nitrate, Polyamid, Polysulfon, Vinylpolymere, Polyester, Polyolefine und PTFE, wie auch poröses Glas oder Glaskeramik, Graphitoxid, Polyelektrolytkomplexe und dergleichen mehr.
- [0004] Neben den symmetrischen Membranen (Membrandicke meist 10–100 µm), die beiderseits gleich gestaltet sind,
- 15 haben für verschiedenartigste Trennverfahren besonders die asymmetrischen Membranen aus dünner, aktiver Trennschicht (Aktivschichtdicke meist kleiner als 0,1–10 µm) auf hochporöser Tragschicht, die das System stützt, stabilisiert und den Stofftransport nicht beeinflußt (Tragschichtdicke ca. 30–350 µm) immer mehr an Bedeutung gewonnen. So sind bei den meisten industriell angewendeten Membrantrennverfahren inzwischen asymmetrische Membransysteme im Einsatz. Vorteil der dünnen Trennschicht ist der geringe Stofftransportwiderstand, welcher den Permeatstrom im Vergleich
- 20 zu symmetrischen Membranen deutlich steigert. Bei den asymmetrischen Membranen unterscheidet man Phaseninversionsmembranen, bei denen Trenn- und Tragschichten aus dem gleichen Material bestehen, und Kompositmembranen, bei denen die Werkstoffe bei der Schichten unterschiedlich gewählt und miteinander verbunden werden.
- [0005] Insbesondere zur Gastrennung, und hier vor allem für die technisch lukrative Trennung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft sind verschiedene asymmetrische Membransysteme im Stand der Technik bekannt. So beschreibt die
- 25 EP 428 052 eine semipermeable Kompositmembran, die aus einem mit porösem Adsorptionsmaterial überzogenen dünnen porösen Substrat besteht. Zu deren Herstellung wird ein Polymerlatex auf geeignetes Substratmaterial wie beispielsweise Graphit, aufgetragen und nachfolgend bei erhöhter Temperatur in einer inerten Atmosphäre carbonisiert. Die in der EP 428 052 beschriebenen Membranpolymervorstufen umfassen Polyvinylidenchlorid, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Styroldivinylbenzolcopolymer und Mischungen davon. Die resultierenden Kompositmembranen sind bis zu 3 mm
- 30 dick.
- [0006] Das grundsätzliche Problem derartiger Kompositsysteme ist die Rißbildung bzw. die geringe Haftung von keramischen Membranen oder Polymermaterialien auf den Trägermaterialien bei der Herstellung dieser Systeme, insbesondere wenn hohe Packungsdichten erzielt werden sollen. Polymerfilme auf keramischen Trägern schrumpfen während der Carbonisierung, es kommt zur Rißbildung. Den nötigen hohen Anpreßdrücken zur Verbesserung der Haftung halten
- 35 die Trägermaterialien mangels Stabilität meist nicht stand.
- [0007] Die US-Patentschrift 3,033,187 beschreibt poröse Membranen, die durch Abscheidung von Metalloxidpartikeln in die Poren eines gesinterten, porösen metallischen Trägermaterials hergestellt werden.
- [0008] Das US-Patent 4,699,892 beschreibt asymmetrische Kompositmembranen mit einer ultradünnen Schicht Zeolith auf porösen Trägersubstraten.
- 40 [0009] Die US-Patentschrift 5,695,818 beschreibt asymmetrische Membranen auf Kohlenstoffbasis, wobei symmetrische Hohlfasermembranen mit CVD-Methoden porenmodifiziert werden.
- [0010] Die WO 00/24500 offenbart Formkörper aus Aktivkohlematerial, die oberflächlich mittels CVD-Verfahren zu asymmetrischen Trägermembranen modifiziert werden.
- [0011] Die US-Patentschrift 5,925,591 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Kohlenstoffmembranen bestehend aus hohlen Kohlenstofffasern. Hierzu werden geordnete Bündel von hohlen Cellulosefasern nach Wasserentfernung bei erhöhter Temperatur pyrolysiert, wobei während der Pyrolyse Lewissäurekatalysatoren zugesetzt werden. Die beschriebenen Faserbündelmembranen sind bis zu 1 m lang.
- [0012] Die zitierten Kohlefasermembranen hingegen erweisen sich als problematisch, weil sie aufwendige Apparaturen benötigen, um eine homogene Carbonisierung der gebündelter Cellulosefasern zu erreichen.
- 50 [0013] Die symmetrischen Membranen des Standes der Technik haben den Nachteil, daß sie aufgrund ihrer Dicke zu große Stofftransportwiderstände aufbauen, worunter die Wirtschaftlichkeit der Trennungen leidet.
- [0014] Dem gegenüber besteht ein Bedarf nach einfach und kostengünstig herzustellenden Membranen und Membranträgern, sowie einem entsprechenden Verfahren zu deren Herstellung, die bei hoher Trennwirkung für verschiedenste Fluid-Trennaufgaben eingesetzt werden können, wobei sie die Vorteile symmetrischer und asymmetrischer Membranen
- 55 miteinander verbinden.
- [0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, unter Überwindung der Nachteile des Standes der Technik flexible Kompositmembranen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Membranen und Membranträger mit hohen Packungsdichten bei gleichzeitig optimalen Strömungsprofilen zur Verfügung zu stellen, die trotz geringer Dicke und geringem Stofftransportwiderstand nicht zwingend auf einen Träger angewiesen sind.
- [0016] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für dünne flächige stabile und flexible Materialien, welches die unaufwendige und präzise Herstellung von Membranen mit definierten Stofftrenneigenschaften ermöglicht.
- [0017] Die genannten Aufgaben werden durch die unabhängigen Verfahrens- und Produktansprüche gelöst. Bevor
- 60 zugte Ausführungsformen ergeben sich durch Kombination mit den Merkmalen der abhängigen Unteransprüche.

# DE 100 51 910 A 1

## Herstellungsverfahren

[0018] Die verfahrensbezogene Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen und porösen Adsorbentien auf Basis oxidischer und/oder nichtoxidischer Keramik einschließlich Kohlenstoff, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

5

- a) Herstellung einer flächigen, papierartigen Grundmatrix, deren Bestandteile im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, auf einer Papiermaschine;
- b) Behandeln der Grundmatrix unter Pyrolysebedingungen bei erhöhter Temperatur in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist;
- c) Behandeln der pyrolysierten Grundmatrix mittels chemischer Dampfphasenabscheidung und/oder Dampfphaseninfiltration (CVD/CVI) zur Abscheidung geeigneter Precursoren.

10

[0019] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß auf diese Weise flexible, stabile poröse Materialien hergestellt werden können, die sich in hervorragender Weise als Membranträger, Membranen und Molsiebe in geeigneten Vorrichtungen zur Auf trennung und Reinigung von Fluiden, insbesondere Gasen, eignen. Die erfindungsgemäßen Membranmaterialien verbinden die Vorteile der symmetrischen Membran (einfacher Aufbau und Herstellung) mit denen der asymmetrischen Membran (geringer Stofftransportwiderstand, gute Stabilität). Sie zeichnen sich ferner durch eine hohe Porosität, hohe mechanische Stabilität, Korrosionsstabilität gegenüber aggressiven Medien, gute Flexibilität, hohe Temperaturstabilität und hohe Mikrogenauigkeit sowie gutes Haftungsvermögen aus.

15

[0020] Durch Pyrolyse einer flächigen, papierartigen Grundmatrix, insbesondere von polymeren, faserhaltigen Materialien, unter Sauerstoffausschluß bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls mit anschließender Porenmodifikation durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) flüchtiger Keramikprecursor oder Kohlenwasserstoffverbindungen lassen sich auf einfache Weise eigensteife, selbsttragende Membransysteme erhalten.

20

[0021] Die erfindungsgemäß verwendete flächige Grundmatrix wird auf einer Papiermaschine aus Bestandteilen erzeugt, die im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Durch Verwendung papierartiger, auf Papier- und Papierverarbeitungsmaschinen hergestellter Materialien lassen sich sehr dünne und zugleich sehr stabile Strukturen herstellen, die letztendlich hohe Packungsdichten des Endmaterials ermöglichen.

25

[0022] Flächig im Sinne dieser Erfindung bedeutet, daß zwei Dimensionen des Materials im Mittel 3mal so groß sind wie die dritte Dimension.

30

[0023] Als Ausgangsmaterial lassen sich beispielsweise Faserstoffe aller Art, beispielsweise aus Kohlenhydraten im allgemeinen oder auch aus cellulosehaltigen Materialien wie Papier, Karton, Pappe, Holz, Pflanzen und/oder deren Teile, Baumwolle, Leinen, Stoffe und/oder Gewebe aus Baumwolle und/oder Leinen oder ähnlichen cellulosehaltigen Materialien, sowie beliebige andere Gegenstände auf Cellulosebasis verwenden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Verwendung von Papier, insbesondere von Kohlepapier, das als Füllstoff Aktivkohleruß und/oder Aktivkohlefasern enthält.

35

[0024] Insbesondere eignen sich erfindungsgemäß Gegenstände, die im wesentlichen aus natürlichen, halbsynthetischen und/oder synthetischen Faserstoffen bestehen. Die Faserstoffe gewährleisten bei der während der Pyrolyse/Carbonisierung auftretenden Verdichtung eine ausreichende Porosität.

[0025] Geeignete natürliche Faserstoffe umfassen Cellulose, Amylose, Stärke, Polyosen, Lignin, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Kokos, Kenaf, Ramie, Rosella, Sunn, Urena, Leinen, Baumwolle, Kapok, sowie Fasern aus Getreide-Stroh, Alfa- oder Esparto-Gras, Fique, Henequen, Manila, Phormium, Bagasse, Linters und dergleichen.

40

[0026] Geeignete halbsynthetische Faserstoffe werden ausgewählt aus Sulfat-Zellstoff, Sulfit-Zellstoff, Natron-Zellstoff, Cellulosederivate wie Celluloseester und -ether, Celluloseacetat, Alginat, Viskose, Kupferseide, Polyisoprene und dergleichen.

[0027] Geeignete synthetische Faserstoffe werden ausgewählt aus Homo- und Copolymeren von Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyurethan und dergleichen.

45

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht der Gegenstand aus einem Papier, ausgewählt aus Büttengescheide, Druckpapier, Filterpapier, Fließpapier, holzfrees Papier, holzhaltiges Papier, Kraftpapier, Krepppapier, Kartonpapier, Pappe, LWC-Papier, Ölspülpapier, Overlaypapier, Packpapier, Recyclingpapier, Synthesefaserpapier, Tissue und dergleichen.

50

[0029] Besonders geeignet sind Papiere mit einer volumenbezogenen Fläche von mindestens  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , vorzugsweise  $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und besonders bevorzugt  $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

[0030] In gleicher Weise geeignet sind jedoch auch Baumwollstoffe und Gewebe oder dergleichen.

[0031] Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Grundmatrix, insbesondere eine aus Papier, Zusätze aus papierbildenden Fasermaterialien, Glasfasern, Kohlefaseren, Kunststofffasern, Kohlenstoff-Nanotubes (single und/oder multi wall), Fulrene, Metallfasern und -pulver, Asbest, pulverförmigen Füllstoffen wie Ruß, Kaolin, Aluminiumoxide, Siliciumoxide, Zeolithe, Aktivkohlepulver, Perovskite, Teerpech und dergleichen umfaßt. Insbesondere Kohlenstoffzusätze wie Ruß, Aktivkohleruß, Teerpochpulver, Kohlefaseren und/oder dergleichen sind besonders bevorzugt. Kohlefaseren im Papier erhöhen die Bruchstabilität und Flexibilität der resultierenden Membranen bzw. Kohlenstoffmaterialien, wohingegen Aktivkohleruß und dergleichen in nachfolgenden CVD-Prozeßschritten als Kristallisierungskeim fungiert und eine Steuerung der Porosität der Membran während des Herstellungsprozesses ermöglicht.

55

[0032] Zur Herstellung erfindungsgemäßer selbsttragender, eigensteifer Membranen wird bevorzugt Kohlepapier eingesetzt, das bis zu ca. 50 Gew.-%, vorzugsweise 1–50 Gew.-% Aktivkohleruß als Füllstoff enthält. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von Aktivkohleruß mit hohen BET-Oberflächen von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise mindestens  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

60

[0033] Um Permeatsrömungen während des Betriebes einer erfindungsgemäßen selbsttragenden, eigensteifen Kohlenstoffmembran in geeigneter Weise zu lenken und deren Strömungsprofil zu optimieren, ist es in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß bevorzugt, den in Verfahrensschritt a) eingesetzte Grundmatrix/Gegenstand vor der

65

- Carbonisierung mit einer Struktur zu versehen, vorzugsweise mit einer Rillenstruktur in Form paralleler Rillen. Bei nachfolgender Faltung des Papiers ergeben sich aus den Pillen definierte Abströmkanäle, die auf der Feedseite der Membran eine optimale Verwirbelung der Fluide und auf der Permeatseite schnellen Stoffaustausch ermöglichen. Jedoch können je nach Form des zu pyrolyzierenden Materials und Verwendungszweck der Membran auch beliebige andere Oberflächenstrukturierungen, z. B. Bohrungen, Vertiefungen, Noppen und dergleichen, aufgebracht werden, die der Fachmann entsprechend der Form der Membran wählen wird.
- [0034] Bei erfundungsgemäß besonders bevorzugtem Kohlepapier ist das Aufprägen von Diagonal-Rillen im Abstand von ca. 100 nm auf das Kohlepapier, wahlweise einseitig oder beidseitig auf dem Papierbogen, besonders vorteilhaft. Besonders bevorzugt ist eine permeatseitige Strukturprägung, die mittels dem Fachmann bekannter Prägetechniken, beispielweise durch Walzenprägung, erzeugt werden kann.
- [0035] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird einseitig oder beidseitig ein Polymerfilm und zusätzlich einseitig ein dünner Rußfilm auf der faserhaltigen Grundmatrix aufgetragen, wobei dieser beispielsweise mittels eines Kalanders in das Material hineingepreßt wird. Bevorzugt wird der Rußfilm auf der späteren Feed-Seite der Membran aufgebracht, wobei Ruß mit einer BET-Oberfläche von mindestens 500 m<sup>2</sup>/g verwendet wird.
- [0036] Der ein- oder beidseitig auf der Oberfläche der Grundmatrix aufgebrachte Polymerfilm umfaßt polymere Zusatzstoffe, welche ausgewählt sind aus Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Polyamid, Polyacryl, Phenolharz, Teerpelz, Kautschuk-, Polychloropren- oder Poly(styrol-co-butadien)-Latexmaterien und dergleichen.
- [0037] Neben Ruß können auch andere pulver-, blättchen- oder faserartige Materialien ein- oder beidseitig auf eine polymerbeschichtete Grundmatrix aufgebracht werden. Diese Materialien umfassen beispielsweise aktivierter Ruß, Kohlenstoff-Nanotubes (single und/oder multi wall), Fullerene, Kohlefasern, Aktivkohlefasern Aktivkohlepulver, Kohlenstoffmolekularsieb, Perowskite, Aluminiumoxide, Siliciumoxide, SiC, BN, Edelmetallpulver von Pt, Pd, Au oder Ag.
- [0038] Zur Steuerung des Verdichtungsprozesses beim Carbonisierungsschritt ist es ferner erfundungsgemäß bevorzugt, das gegebenenfalls geprägte oder strukturierte Ausgangsmaterial mit einem geeigneten Klebstoff zu imprägnieren und vor der Carbonisierung gegebenenfalls zu trocknen bzw. auszuhärten. Der Klebstoff ist dabei vorzugsweise so beschaffen, daß er sich während des Trocknungsprozesses zusammenzieht und das Papier schrumpfen läßt. Hierdurch wird das Papier wie eine Art Feder vorgespannt, wodurch der im Ofenprozeß bei der Carbonisierung entstehende naturgemäße Schrumpf während des Verdichtungsprozesses kompensiert wird. In Verbindung beispielsweise mit geprägtem Kohlepapier ist es so möglich, daß Papier durch Anwendung eines geeigneten Klebstoffes beim Trocknen senkrecht zu seiner Rillenprägung schrumpfen zu lassen.
- [0039] Geeignete Klebstoffe sind solche, die vorzugsweise erst ab ca. 50°C anschmelzen und Klebeeigenschaften annehmen, und die im nachgeschalteten Pyrolyseprozeß einen möglichst hohen Anteil an C-Strukturen zurücklassen. Beispiele hierfür sind Teerpelz, Teerpelpulver, sogenannte Heißschmelzklebstoffe auf Basis von EVA, SBS, SEBS etc., Phenolharz, oder auch schäumende Klebstoffe mit hohem Kohlenstoffanteil wie z. B. Prestodur® PU55.
- [0040] Ferner kann es vorteilhaft sein und ist erfundungsgemäß bevorzugt, den Gegenstand ein- oder beidseitig, bevorzugt nur auf der späteren Permeatseite der Membran, an den Rändern und Abdichtflächen mit einem katalytisch wirkenden Metall zu bedrucken, das im nachgeschalteten CVD/CVI-Prozeß einen gezielten Kohlenstoffaufwachsprozeß steuert und somit eine Abdichtung der Membran an den Rändern ermöglicht. Geeignete Metalle sind Salze und Verbindungen der Übergangsmetalle wie beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, sowie insbesondere deren Oxide.
- [0041] Auf eine derartige Randabdichtung kann jedoch auch vollständig verzichtet werden, wenn die Membran in einer Trennvorrichtung beispielsweise in entsprechend angepaßte dichte Rahmenkonstruktionen eingebaut wird.
- [0042] Das cellulosehaltige Material kann vor der Carbonisierung je nach den konstruktiven Anforderungen vorgeformt werden. So kann beispielsweise Papier oder Pappe beliebig gefaltet oder plissiert werden, und diese Form anschließend durch das erfundungsgemäß Verfahren fixiert werden. Die Faltung kann mit den üblichen, dem Fachmann wohlbekannten Verfahren erfolgen.
- [0043] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein geprägtes, mit Kleber beschichtetes Papier mit Hilfe einer Rotationsfaltmaschine oder einer Messerfaltmaschine gefaltet und anschließend dichtest gepackt konditioniert. Optional wird an den Abdichtbereichen (Längsstreifen) durch ein geeignetes Werkzeug Falte für Falte zusammengepreßt und mit einer zusätzlichen Prägung versehen, die die Falte zusätzlich zusammenhält. Vorzugsweise wird so gefaltet, daß sich ein Flächenvolumen des geprägten papierartigen Materials von mindestens 50 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> ergibt. Ferner ist ein mittlerer Faltenabstand von weniger als 15 mm bevorzugt, insbesondere von weniger als 5 mm.
- [0044] Die Pyrolyse bzw. Carbonisierung im Verfahrensschritt b) des gegebenenfalls strukturierten, vorbehandelten, vorgeschrumpften und/oder vorgeformten Materials erfolgt in einem geeigneten Ofen bei erhöhter Temperatur, möglichst unter weitgehendem Sauerstoffausschluß. Hierzu kann mit im wesentlichen sauerstofffreiem Inertgas entweder in statischer Atmosphäre, oder bevorzugt im Inertgasstrom gearbeitet werden. Auch eine Pyrolyse im Unterdruck bzw. Vakuum ist erfundungsgemäß möglich.
- [0045] Durch Behandeln des faserstoffhaltigen Gegenstandes bei Temperaturen im Bereich von 200–1000°C unter Sauerstoffausschluß wird die kohlenstoffhaltige Faserstruktur pyrolytisch carbonisiert und damit in eine im wesentlichen reine Kohlenstoffstruktur überführt, wobei im Regelfall eine Verdichtung des Materials auftritt. Durch Steuerung des Temperaturprofils bei der Pyrolyse kann dieser Verdichtungsprozeß so gesteuert werden, daß ein Kohlenstoffkörper mit definierter Porenstruktur und Porosität erhalten wird. Generell gilt, daß je geringer die Pyrolysetemperatur ist, desto poröser aber auch mechanisch instabiler ist der carbonisierte Körper. Umgekehrt gilt, daß bei zu hoher Pyrolysetemperatur ein Verbacken des Kohlenstoffgerüstes auftritt, woraus kompakte, hochdichte, brikettartige Strukturen mit nur mehr geringer bis gar keiner Porosität auftreten.
- [0046] Adsorptionseffekte, Porenkondensationseffekte, sowie Chemisorption an imprägnierten und nichtimprägnierten Kohlenstoffmembranen führen zu einer Vielzahl an Permeationsmodi, die unter Umständen zu unerwarteten Permeationsselektivitäten führen. Insbesondere bei Porenradien zwischen 5 und 15 Å treten vor allem bei (Metall-)imprägnierten Kohlenstoffmembranen Effekte auf, die die bevorzugte Permeation des größeren Moleküls durch die Membranporen

ermöglichen.

[0047] Erfnungsgemäß wird der faserstoffhaltige Gegenstand in Verfahrensschritt b) unter Schutzgas und/oder im Vakuum bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, vorzugsweise bei 250 bis 500°C carbonisiert. Geeignete Schutzgase umfassen Stickstoff, Edelgase wie beispielsweise Argon, sowie alle anderen inerten, nicht mit Kohlenstoff reagierenden Gase und Gasverbindungen.

[0048] Gegebenenfalls kann es bevorzugt sein, die faserstoffhaltigen Gegenstände vor der Carbonisierung auf geeignete Vorrichtungen aufzubringen, die ein Absaugen von entstehenden Pyrolysegasen durch das zu pyrolyzierende Material erlauben. Hierzu kann das Material beispielsweise auf poröse Körper aufgebracht werden, die über einen zentralen Abström-/Absaugkanal verfügen, an den während der Pyrolyse Vakuum angelegt wird. Vorteilhaft ist dabei, dass die während der Pyrolyse zum Teil lokal verpuffungsartig ablaufende Freisetzung von Zersetzungsgasen schnell und effizient in einer Richtung abgeführt werden können, so daß ein lokales Aufplatzen der Membranoberfläche vermieden wird.

[0049] Ferner hat dies den Vorteil, daß bei der anschließenden CVD/CVI-Stufe die Precursorgase in einer definierten Vorzugsrichtung durch die entstehenden Membranelemente gesaugt werden können, was eine zusätzliche Steuerung der örtlichen Selektivität der Abscheidung ermöglicht.

[0050] Der Pyrolyseschritt b) wird vorzugsweise in einem kontinuierlichen Ofenprozeß durchgeführt. Der gegebenenfalls vorbehandelte Gegenstand wird dabei einerseits auf der einen Seite dem Ofen zugeführt, andererseits wird die stabile Membran am anderen Ende des Ofens wieder herausgezogen. Besonders bevorzugt ist es, wenn die zu pyrolyzierenden Gegenstände im Ofen auf einer Lochplatte oder dergleichen aufliegen, durch welche unseitig Unterdruck angelegt werden kann. Dies ermöglicht auf einfache Weise sowohl eine Fixierung der Gegenstände im Ofen, als auch eine Absaugung und optimale Inertgasdurchströmung der Teile während der Pyrolyse. Der Ofen kann durch entsprechende Inertgas-schleusen in Segmente unterteilt sein, in denen nacheinander die Schritte der Pyrolyse/Carbonisierung (Verfahrensschritt b)), des CVD/CVI-Prozesses (Verfahrensschritt c)) und gegebenenfalls weitere Nachbehandlungsschritte wie Nachaktivieren/-oxidieren oder Metallimprägnierung ablaufen.

[0051] Alternativ hierzu kann der Verfahrensschritt b) auch in einem geschlossenen Ofen durchgeführt werden, was insbesondere dann bevorzugt ist, wenn die Pyrolyse im Vakuum durchgeführt werden soll.

[0052] Während des Verfahrensschrittes b) tritt üblicherweise eine Gewichtsabnahme von ca. 50–90%, bevorzugt ca. 80%, je nach verwendetem Ausgangsmaterial und Vorbehandlung auf. Ferner wird ein Schrumpf des Gegenstandes in der Größenordnung von 2–60%, vorzugsweise etwa 10–20% auf.

[0053] Wesentlich beim erfundungsgemäßen Verfahren ist, daß die Pyrolyse während des Carbonisierungsschrittes möglichst vollständig erfolgt, d. h. daß die Faserstoffe zusammen mit den weiteren Bestandteilen des Ausgangsmaterials nahezu vollständig in Kohlenstoff überführt werden. Die erfundungsgemäßen Membranen weisen einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 50 Gew.-% auf, bei Kohlenstoffbasierten Membranen mindestens 90 Gew.-%.

[0054] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in der Grundmatrix Alkali- oder Erdalkalimetallsalze mit eingebaut, die nach der Pyrolyse bzw. nach der CVD/CVI mittels Wasser oder wässriger Säuren wieder herausgelöst werden können, wodurch zusätzliche Porosität erzeugt wird.

[0055] Das carbonisierte Material wird anschließend in Verfahrensschritt c) einem sogenannten CVD-Prozeß (Chemical Vapour Deposition, chemische Gasphasenabscheidung) unterzogen. Hierzu wird das carbonisierte Material mit geeigneten Precursorgasen bei hohen Temperaturen behandelt. Derartige Verfahren sind im Stand der Technik seit langem bekannt.

[0056] Als Kohlenstoff-abspaltende Precursor kommen nahezu alle bekannten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ausreichender Flüchtigkeit unter CVD-Bedingungen in Frage. Beispiele hierfür sind Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, lineare und verzweigte Alkane, Alkene und Alkine mit Kohlenstoffzahlen von C1–C20, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin etc., sowie ein- und mehrfach alkyl-, alkenyl- und alkinylsubstituierte Aromaten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Cresol, Styrol etc.

[0057] Als Keramik-Precursor können  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Silane wie Tetraethoxsilan (TEOS),  $\text{SiH}_4$ , Dichlorodimethylsilan (DDS), Methyltrichlorosilan (MTS), Trichlorosilyldichloroboran (TDADB), Hexadichloromethylsilyloxid (HDMSO),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  oder Mischungen davon verwendet werden.

[0058] Diese Precursor werden in CVD-Verfahren zumeist in geringer Konzentration von etwa 0,5 bis 15 Vol.-% in Mischung mit einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, Argon oder dergleichen angewendet. Auch der Zusatz von Wasserstoff zu entsprechenden Abscheidegasgemischen ist möglich. Bei Temperaturen zwischen 500 und 2000°C, vorzugsweise 500 bis 1500°C und besonders bevorzugt 700 bis 1300°C, spalten die genannten Verbindungen Kohlenwasserstofffragmente bzw. Kohlenstoff oder keramische Vorstufen ab, die sich im Poresystem des pyrolysierten Materials im wesentlichen gleichmäßig verteilt niederschlagen, dort die Porenstruktur modifizieren und so zu einer im wesentlichen homogenen Porengröße und Porenverteilung führen.

[0059] Zur Steuerung der gleichmäßigen Verteilung der abgeschiedenen Kohlenstoffpartikel im Poresystem des carbonisierten Gegenstandes kann beispielsweise während der Abscheidung der Kohlenstoff-Precursor an einer Oberfläche des carbonisierten Gegenstands zusätzlich ein Druckgradient, z. B. in Form eines kontinuierlichen Unterdrucks bzw. Vakuums angelegt werden, wodurch die abgeschiedenen Kohlenstoffpartikel gleichmäßig in das Porengefüge des carbonisierten Stoffes eingesaugt werden (sogenannte "forced flow CVI", Chemical Vapour Infiltration; siehe z. B. W. Benninger et. al., Carbon 1996, 34, Seite 1465). Die so erzielte Homogenisierung des Porengefüges erhöht zudem die mechanische Festigkeit der selbsttragenden Membran.

[0060] Dieses Verfahren kann analog auch mit Keramik-Precursoren angewendet werden.

[0061] Während des CVD/CVI-Prozesses tritt üblicherweise eine Gewichtszunahme im Bereich des 3–30fachen des Gewichts des carbonisierten Materials auf. Besonders bevorzugt wird bis zu einer 4–10fachen Gewichtszunahme Kohlenstoff abgeschieden.

[0062] Während des CVD/CVI-Prozesses können flüchtige Übergangsmetallverbindungen wie beispielsweise Eisen-, Kobalt- oder Nickelcarbonyle dem Abscheidegasgemisch zugesetzt werden, wobei beobachtet wurde, daß sich diese Metalle in den großen Poren vermehrt niederschlagen und hier ein beschleunigtes CVD-Wachstum katalysieren. Dies

# DE 100 51 910 A 1

führt zu einer weiteren Verbesserung der Porengrößen-Homogenität.

- [0063] Im Anschluß an diesen dreistufigen Prozeß kann in einem weiteren Nachbehandlungsschritt durch gezielte Oxidation mittels Luft, Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickoxiden oder dergleichen während des Abkühlvorganges die Geometrie des Poresystems nachträglich noch verändert bzw. maßgeschneidert werden. Eine Nachaktivierung mit H<sub>2</sub>O-
- 5 Dampf, CO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-abspaltenden Gasen (wie beispielsweise NO<sub>x</sub>) erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 600–1200°C, vorzugsweise bei 800 bis 1000°C. Eine Nachaktivierung mit Luft erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 100–800°C, vorzugsweise bei 250 bis 500°C. Die Nachaktivierungsgase können hierbei sowohl in reiner Form, als auch verdünnt mit Inertgas zugesetzt werden. Vorzugsweise wird die Nachaktivierung in einem Segment eines kontinuierlichen Ofenprozesses durchgeführt.
- 10 [0064] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die fertige Membran abschließend mit Übergangsmetallen wie Pd, Pt, Ir, Rh, Co, Ni, Fe, Au, Ag, Cu, Mn, Mo, W, etc. behandelt. Dies erfolgt auf einfache Weise durch Imprägnierung der Membran mit den entsprechenden Metallsalzlösungen und anschließende Trocknung unter Schutzgas oder in reduzierender Atmosphäre. Diese Nachbehandlung ermöglicht die Modifizierung einzelner Permselektivitäten bzw. die Implementierung verkeimungsverhindernder Spezies auf der Membranoberfläche.
- 15 [0065] Ferner bewirkt die Übergangsmetallimprägnierung katalytische Eigenschaften der Membran, so daß diese Wasserstoff besonders gut chemisorbieren und permeieren können.

## Membran

- 20 [0066] Die so erhaltenen selbsttragenden, eigensteifen Membranelemente weisen eine homogene Porenstruktur auf. Ferner sind die erfindungsgemäßen Membranen mechanisch stabil und können für nahezu beliebige Fluidtrennaufgaben maßgeschneidert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von stabilen eigensteifen Membransystemen, die mit definierten Porenstrukturen durch Variation einfacher Verfahrensparameter für nahezu beliebige Einsatzzwecke im Bereich der Fluidtrennung angepaßt werden können.
- 25 [0067] Die Pyrolyse und der nachgeschaltete CVD/CVI-Prozeß werden über die Temperatur und die Atmosphärenbedingungen in geeigneter Weise so gesteuert, daß die erfindungsgemäß hergestellten eigensteifen Membranen eine für die gewünschte Fluidtrennaufgabe optimale Porosität und mittlere Porengröße aufweisen. Die BET-Oberflächen (Adsorption von N<sub>2</sub>, -196°C) erfindungsgemäß hergestellter Membranen liegen im Bereich von mindestens 20 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise mindestens 100 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt mindestens 200 m<sup>2</sup>/g.
- 30 [0068] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die fertige Membran so dimensioniert, daß die zweidimensionale Projektion des homogenen Membrankörpers mindestens 5 cm<sup>2</sup> (Länge mal Breite) Fläche aufweist, bei Mindestdimensionen für die Länge und Breite von jeweils 1 cm.
- [0069] Der Anwendungsbereich erfindungsgemäßer Membranen ist relativ groß, da durch einfache Anpassung der Herstellungsbedingungen und die Wahl des Ausgangsmaterials auf einfache Weise Membranen mit definiertem Aufbau,
- 35 Struktur und Eigenschaftsprofil maßgeschneidert werden können. So können erfindungsgemäße Membranen für die Trennung von Gasen, so beispielsweise die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft, die Abtrennung von Wasserstoff aus Prozeßgasen, die Anreicherung beliebiger Gase aus komplexen Gasgemischen sowie die Trennung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen und verschiedenen Isotopen und dergleichen verwendet werden. Auch in flüssiger Phase lassen sich die erfindungsgemäßen Membranen verwenden, beispielsweise zur Reinigung von Wasser, Abtrennung von Salzen aus wäbrigen Lösungen etc.
- 40 [0070] Die erfindungsgemäßen Membranen sind auf einfache Weise aus einfachsten Ausgangsmaterialien herzustellen und zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität, definierte Porengefüge, und hohe chemische Beständigkeit aus. Sie können in einer Vielzahl räumlicher Anordnungen in Membrantrennvorrichtungen eingepaßt werden, wobei sie entweder selbsttragend als symmetrische Membran verwendet werden können, oder aber durch Aufbringung auf geeignete Trägermaterialien auch analog zusätzlich stabilisiert und wie asymmetrische Membranen verwendet werden können.

## Fluidtrennvorrichtung

- 50 [0071] Unter Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Membranen auf der Basis einer gefalteten Grundmatrix lassen sich hocheffiziente Fluidtrennvorrichtungen konstruieren. Diese ähneln einem künstlichen Baum auf dichtesten Raum komprimiert, wobei die Membranelemente die Blätter bilden. Die nach Art von Sulzerpackungen gefalteten Membranelemente weisen Faltenhöhen von 1 cm bis 1 m und geprägte Abströmkanäle von bis zu 10 mm im Durchmesser auf. der Faltenabstand beträgt 1 cm bis 20 µm. Die Anordnung der Membranen erfolgt derart, daß der Feed und das Permeat im Kreuzstrom zueinander geführt werden. Die Membranen können wahlweise feed- oder permeatseitig beheizt werden, um den Stofftransport zu beschleunigen.

## Kohlenstoff- und Keramikmaterial

- 60 [0072] Ferner weist das Kohlenstoff und Keramikmaterial, aus welchem die erfindungsgemäß hergestellten Membranen bestehen, einzigartige Eigenschaften auf. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbares Kohlenstoff und Keramikmaterial zeichnet sich durch eine überraschende Flexibilität aus. Mechanisch zerkleinertes, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Kohlenstoff und Keramikmaterial zeigt als Schüttgut im Gegensatz zu herkömmlicher Aktivkohle einen erheblichen Rückpralleffekt, wenn man einen geeigneten Körper auf die Schüttung fallen läßt.
- [0073] Diese Flexibilität des erfindungsgemäßen Kohlenstoff und Keramikmaterials, die durch eine besonders fehlerarme Struktur verursacht wird, ist die Ursache für die überlegenen Stofftrenneigenschaften dieser Materialien: Letztlich kennt auch die Natur keine Membran, die nicht auch flexibel ist, beispielsweise Haut oder Blatt-Membranen.
- 65 [0074] Zur Bestimmung der Flexibilität des erfindungsgemäßen Materials wird das in geeigneter Weise mechanisch zerkleinerte Material durch Sieben in standardisierte Schüttgutfraktionen überführt. Zur weiteren Charakterisierung wer-

# DE 100 51 910 A 1

den wahlweise die  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion (1–2 mm) und/oder die  $20 \times 40$  US-Mesh ( $0,85 \times 0,425$  mm) Siebfaktion verwendet.

[0075] Ferner wird das gesiebte Material zur Standardisierung und Reinigung von adsorbierten Spezies eine Stunde unter Refluxbedingungen in Methylchlorid behandelt, anschließend getrocknet und nochmals eine Stunde in 10%iger wässriger Salzsäurelösung unter Rückfluß gekocht und bei  $80^\circ\text{C}$  bis auf einen Restwassergehalt von unter 1% getrocknet. 5

## Dynamische Flexibilität nach Fallrohrtest

[0076] Zur Bestimmung der dynamischen Flexibilität wird in einem senkrecht stehenden durchsichtigen Fallrohr aus Plexiglas von 21 mm Innendurchmesser und 1000 mm Höhe eine möglichst dichte Schüttung aus 2,5 g wie oben beschrieben vorbehandelten erfundungsgemäßen Materials vorgelegt. Hierzu rüttelt man langsam über eine Rüttelschiene das Schüttgut gleichmäßig innerhalb von 15 Sekunden in das Fallrohr, wodurch sich eine gleichmäßige Schüttung ergibt. Die minimale Schütt Höhe sollte dabei 2 cm betragen, gegebenenfalls ist die Menge entsprechend anzupassen. Anschließend wird optional evakuiert und aus einer Fallhöhe von 850 mm (abzüglich der Schütt Höhe) ein zylindrischer Fallkörper von 16 mm Durchmesser und 120 mm Höhe und einem Gewicht von 17,5 g (Kanten abgerundet) senkrecht auf die Probeschüttung fallengelassen 15

[0077] Mit Hilfe einer geeigneten Methode (z. B. Video-Kontrolle gegen mm-Maßstab) wird die tiefste Stelle sowie die absolute Rückprallhöhe des Fallkörpers ermittelt. Der mit 100 multiplizierte Quotient aus absoluter Rückprallhöhe in mm durch die Schütt Höhe in mm wird als relative Rückprallhöhe im Vakuum bezeichnet und in Prozent [%] angegeben. Sie ist ein Maß für die dynamische Flexibilität. Der Fallversuch wird mit 5 unterschiedlichen, jeweils frisch gesiebten Proben jeweils 20 mal durchgeführt. Der Wert für die relative Rückprallhöhe (= dynamische Flexibilität) ergibt sich dann aus dem maximal gemessenen Wert. 20

[0078] Erfundungsgemäßes Kohlenstoffmaterial weist eine relative Rückprallhöhe der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion, gemessen durch Fallrohrtest ohne Vakuum, von mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 100% auf. Im Vakuum gemessen ergibt die  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion eine relative Rückprallhöhe von mindestens 30%, bevorzugt mindestens 70% und besonders bevorzugt mindestens 150% auf. 25

[0079] Die  $20 \times 40$  US-Mesh ( $0,85 \times 0,425$  mm) Siebfaktion zeigt ohne Vakuum eine relative Rückprallhöhe von mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 30% und besonders bevorzugt von mindestens 70%; im Vakuum 20%, vorzugsweise 50%, besonders bevorzugt 100%. 30

## Statische Flexibilität

[0080] Als weiteres Maß für die Flexibilität der erfundungsgemäßen Kohlenstoffmaterialien dient die statische Flexibilität. Hierzu wird im Fallrohr wie oben beschrieben zunächst eine 2,5 g Schüttung des Kohlenstoffmaterials ( $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion) vorgelegt. Diese Schüttung wird mit einem zylinderförmigen Gewicht von 10 g (Durchmesser 20 mm) aus Aluminium beschwert. Anschließend wird ein zusätzliches Gewicht von 2000 g aufgegeben. An der Oberkante des Al-Zylinders mißt man jetzt die Basishöhe des Schüttgutes. Nach Entfernung des 2000 g-Gewichtes wird wiederum an der Oberkante des Al-Gewichtes die Relaxationshöhe bestimmt, welche die statische Flexibilität in Prozent [%] wie folgt ergibt: 40

$$\text{Relaxationshöhe [%]} = (\text{Relaxationshöhe [mm]} - \text{Basishöhe [mm]}) \times 100 / \text{Basishöhe [mm]}$$

[0081] Erfundungsgemäßes Material weist eine statische Flexibilität der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 1%, bevorzugt 3% und besonders bevorzugt 5%, gemessen als prozentuale Relaxation einer Schüttung von 2,5 g in einem zylindrischen Rohr von 21 mm Innendurchmesser nach Auflage eines Gewichts von 2000 g auf. 45

[0082] Zur Bestimmung der Härte erfundungsgemäßes Kohlenstoffmaterials wird der oben beschriebene Fallrohrtest mit einer Probe von 2,5 g ( $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion) 100 mal durchgeführt und die Probe anschließend auf 50 mesh abgesiebt. Der Siebrückstand in % ergibt die Härte. Die  $20 \times 40$  US-Mesh ( $0,85 \times 0,425$  mm) Siebfaktion wird zur Härtebestimmung auf einem 70 mesh Sieb abgesiebt. 50

[0083] Erfundungsgemäßes Kohlenstoffmaterial weist eine Härte der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und besonders bevorzugt mindestens 90% auf, gemessen als Siebrückstand in % einer 50 mesh Siebung nach 100 Fallversuchen im Fallrohrtest. Für die  $20 \times 40$  US-Mesh ( $0,85 \times 0,425$  mm) Siebfaktion ergibt sich eine Härte von mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und besonders bevorzugt von 90%, gemessen als Siebrückstand in % einer 70 mesh Siebung nach 100 Fallversuchen im Fallrohrtest. 55

[0084] Ferner weist das erfundungsgemäße Kohlenstoffmaterial ein Schüttgewicht der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von  $0,03\text{--}0,6 \text{ g/cm}^3$ , vorzugsweise von  $0,1\text{--}0,3 \text{ g/cm}^3$ . 60

[0085] Die BET-Oberfläche der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion des erfundungsgemäßen Kohlenstoffmaterials beträgt mindestens  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . BET-Oberflächen, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, werden nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller als monomolekulare Oberflächenbelegung mit Stickstoff bei  $-196^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von angelegten Druck bestimmt. 65

[0086] Ferner weist die  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion des erfundungsgemäßen Kohlenstoffmaterials eine Iodzahl von mindestens 20 mg/g, bevorzugt 50 mg/g und besonders bevorzugt 100 mg/g auf, bestimmt nach ASTM-D 4607.

[0087] Erfundungsgemäßes Kohlenstoffmaterial ( $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion) weist ferner einen CTC-Wert gemessen nach ASTM-D 3467-76 von mindestens 5 Gew.-%, sowie einen Veraschungsrückstand von maximal 15 Gew.-%, bevorzugt maximal 10 Gew.-% bei zweistündiger Verbrennung in Gegenwart von Sauerstoff bei  $1000^\circ\text{C}$  auf. 65

# DE 100 51 910 A 1

[0088] Keramisches Material weist einen Veraschungsrückstand von mindestens 90 Gew.-% auf.

## Molekularsiebeigenschaften

- 5 [0089] Das erfindungsgemäße Kohlenstoffmaterial weist überdurchschnittliche Molekularsiebeigenschaften im Vergleich zu herkömmlicher Aktivkohle auf. Zur Bestimmung der Molekularsiebeigenschaften dient der Sauerstoff-Stickstoff-Durchbruchsversuch: Hierzu werden 50 g erfindungsgemäßes Kohlenstoffmaterial (10 × 18 US-Mesh (2,00 × 1,00 mm) Siebfaktion) in einem Rohradsorber vorgelegt und evakuiert (30 min bei  $p < 1$  Torr). Bei einer Leerrohr-Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1 cm/s wird technische Luft (20% O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) bei 20°C in den Rohradsorber geströmt.  
10 Über eine Gasküvette werden die ersten 50 ml durchtretende Gasmenge isoliert und nachfolgend bezüglich ihres N<sub>2</sub>-Gehaltes analysiert.  
[0090] Erfindungsgemäßes Kohlenstoffmaterial (10 × 18 US-Mesh (2,00 × 1,00 mm) Siebfaktion) weist einen derart bestimmten N<sub>2</sub>-Gehalt von mindestens 90% auf, das heißt Sauerstoff wird mit erhöhter Selektivität im Kohlenstoffmaterial zurückgehalten.  
15 [0091] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft auch in den Herstellungsprozeß einer kompletten Membran-trennvorrichtung integriert werden. Die resultierende Trennvorrichtung enthält die erfundungsgemäßen selbsttragenden, eigensteifen Membranen in einer besonders vorteilhaften, kompakten Anordnung.  
[0092] Die erfundungsgemäßen Membranen und das erfundungsgemäße Kohlenstoffmaterial kann im Bereich der Fluidtrennung vielfältig verwendet werden. Verwendungsbeispiele sind:  
20 – Trennung von Sauerstoff und Stickstoff zur Anreicherung von O<sub>2</sub> aus Luft, insbesondere als Vorstufe einer Zeolith-PSA-Stufe (Pressure Swing Adsorption) und/oder einer Perowskit-Membran in technisch angewendeten Luft-trennungsverfahren oder in Verbindung mit der Einspeisung von angereichertem O<sub>2</sub> für Verbrennungsprozesse, insbesondere wenn zur internen Kühlung Wasser in den Verbrennungsraum eingedüst wird.  
25 – Auf trennung von Kohlenwasserstoffgemischen.  
– Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgasgemischen, beispielsweise aus Crack-gasen der Petrochemie, wobei insbesondere Kohlenwasserstoffe bevorzugt durch die Membran permeieren.  
– Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgasgemischen an edelmetallmodifizier-ten erfundungsgemäßen Membranen, insbesondere mit Pt- oder Pd-Imprägnierung, wobei H<sub>2</sub> bevorzugt durch die  
30 Membran permeiert.  
– Allgemeine Gasfiltration.  
– Abgasreinigung, insbesondere die Abtrennung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) aus Abgasen.  
– Reinigung von Trinkwasser.  
– Reinigung von Trinkwasser, wobei die Membran durch galvanische Methoden vor Verkeimung geschützt wird; insbesondere durch Aufprägung eines kapazitiven Wechselstroms im Schaltkreis zu einer geeigneten Gegenelek-  
35 trode.  
– Gewinnung von Trinkwasser.  
– Entsalzung oder Enthärtung von Wasser oder Meerwasser.  
40 [0093] Anhand des folgenden Ausführungsbeispiels soll die Erfindung näher veranschaulicht werden:

## Beispiel 1

### Membranherstellung

- 45 [0094] In Beispiel 1 wird ein Papierbogen von ca. 112 mm × 233 mm (Dicke 0,15 mm), mit Faserstoffen und Zusätzen nach Tabelle 1 verwendet:

Tabelle 1

### Gewichts-%

Leinen	71
Baumwolle	13
Aktivkohleruß	8
Kohlefaser	8
<b>Gesamt:</b>	<b>100</b>

[0095] Auf den Papierbogen mit einem Flächengewicht von 155 g/cm<sup>2</sup> wurde auf einer Seite (Permeatseite) eine Prä-

# DE 100 51 910 A 1

gestruktur, wie in Fig. 1 gezeigt, mittels einer Prägewalze aufgeprägt. Dabei zeigen die in Fig. 1 dunkel wiedergegebenen Linien in die Papierebene hinein geprägte Rillenstrukturen. Die schwarz gezeigten "Makrokanäle" (1) weisen eine Breite von ca. 1 mm bei einer Tiefe von 0,5 mm und einem Abstand voneinander von 2 mm auf. Die rechtwinklig dazu angeordneten "Mikrokanäle" (2) (grau) sind 0,25 mm breit und im Abstand von 0,25 mm voneinander angeordnet. Die Längsstreifen (3) definieren die Faltstege, an denen das Papier nachfolgend alternierend nach vorn und hinten gefaltet wird. Die ungeprägten Querstreifen (4) liegen nach der Faltung aufeinander und dichten die jeweiligen "Blattsegmente" voneinander ab. Zum besseren Zusammenhalt nach der Faltung sind die Querstreifen (4) mit abwechselnd in und aus der Papierebene ragenden Druckknopfprägungen (5) versehen.

[0096] Nach der Prägung wurde das Papier an den Querstreifen (4) mit Teerpchpulver bestrichen und auf einer Rotationsfaltmaschine entlang der Faltlinien (3) gefaltet und dichtest gepackt konditioniert. 5

[0097] Fig. 2 zeigt in vergrößerter Darstellung einen Ausschnitt aus der Oberflächenstruktur eines erfindungsgemäß verwendbaren geprägten Papiers, mit breiten Makrokanälen (1) und schmalen, rechtwinklig dazu angeordneten Mikrokanälen (2).

[0098] Das so gebildete Papiermodul wurde unter Stickstoffgas bei ca. 200°C bis ca. 600°C in einem geschlossenen Ofen carbonisiert, wobei eine Gewichtsabnahme um ca. 80% und ein mittlerer Schrumpf um ca. 20% beobachtet wurde. Anschließend wurde in einer geschlossenen CVI-Apparatur zwischen ca. 700°C und 1300°C Methangas (20 Vol.-% in N<sub>2</sub>) mit einem Druckabfall von ca. 50 Pa durch das carbonisierte Membranpaket gesaugt. 15

[0099] Hierbei wurde bis zu einer Gewichtszunahme um das 6fache des carbonisierten Pakets Kohlenstoff abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde eine stabile, eigensteife Membran mit einem Gewicht von 4,85 g (Ausgangsgewicht 4 g) und Abmessungen von 88,0 × 186,0 mm, mit metallartig glänzender Oberfläche erhalten. 20

## Beispiel 2

### Kohlenstoffmaterial

[0100] Die Membran aus Beispiel 1 wurde mit einem Wiegemesser mechanisch zerkleinert und gesiebt. Die 10 × 18 US-Mesh (2,00 × 1,00 mm) Siebfaktion wurde für die weitere Charakterisierung des Kohlenstoffmaterials verwendet. Die Meßmethoden wurden wie oben beschrieben verwendet. Das erfindungsgemäße Kohlenstoffmaterial zeigte die in Tabelle 2 zusammengefaßten Eigenschaften. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

<b>Relative Rückprallhöhe nach Fallrohrtest</b>		
5	10x18 US-Mesh (2,00x1,00 mm) (nichtevakuiert)	150 %
	10x18 US-Mesh (2,00x1,00 mm) (im Vakuum)	204 %
10	20x40 US-Mesh (0,85x0,425 mm) (nichtevakuiert)	52 %
	20x40 US-Mesh (0,85x0,425 mm) (im Vakuum)	104 %
15	<b>Statische Flexibilität</b>	
	(10x18 US-Mesh (2,00x1,00 mm))	4 %
20	Schüttgewicht (10x18 US-Mesh (2,00x1,00 mm))	0,23 g/cm <sup>3</sup>
	Härte nach Fallrohrtest (10x18 US-Mesh (2,00x1,00 mm), Siebrückstand der 50 mesh Siebung nach 100	94 %
25	Fallversuchen)	
30	BET-Oberfläche	237 m <sup>2</sup> /g
	Iodzahl	220 mg/g
35	CTC	27 Gew.-%
	N <sub>2</sub> -Gehalt im Durchbruchsversuch	92,8 %
40	Veraschungsrückstand (2h, 1000°C)	1,3 %

45	<b>Patentansprüche</b>
	1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen und porösen Adsorbentien auf Basis oxidischer und/oder nichtoxidischer Keramik einschließlich Kohlenstoff, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
50	d) Herstellung einer flächigen, papierartigen Grundmatrix, deren Bestandteile im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, auf einer Papiermaschine;
	e) Behandeln der Grundmatrix unter Pyrolysebedingungen bei erhöhter Temperatur in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist;
55	f) Behandeln der pyrolysierten Grundmatrix mittels chemischer Dampfphasenabscheidung und/oder Dampfphaseninfiltration (CVD/CVI) zur Abscheidung geeigneter Precursoren.
	2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundmatrix Inhaltsstoffe umfaßt, die aus papierbildenden Fasermaterialien, Glasfasern, Kohlefasern, Kunststofffasern, Kohlenstoff-Nanotubes (single und/oder multi wall), Fullerene, Metallfasern und -pulver, Asbest, pulverförmigen Füllstoffen wie Ruß, Kaolin, Aluminiumoxide, Siliciumoxide, Zeolithe, Aktivkohlepulver, Perowskite, Teerpech und dergleichen ausgewählt sind.
60	3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß polymere Zusatzstoffe ein- oder beidseitig auf der Oberfläche der Grundmatrix aufgebracht werden, welche ausgewählt sind aus Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Polyamid, Polyacryl, Phenolharz, Teerpech, Kautschuk-, Polychloropren- oder Poly(styrol-co-butadien)-Latexmaterialien und dergleichen.
65	4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf die polymeren Zusatzstoffe zusätzlich einseitig pulver-, blättchen- oder faserartiges Material ausgewählt aus Ruß, aktiverter Ruß, Kohlenstoff-Nanotubes (single und/oder multi walled), Fullerene, Kohlefasern, Aktivkohlefasern Aktivkohlepulver, Kohlenstoffmolekularsieb, Perowskite, Aluminiumoxide, Siliciumoxide, SiC, BN, Edelmetallpulver von Pt, Pd, Au oder Ag und dergleichen aufgebracht wird.

# DE 100 51 910 A 1

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundmatrix im Anschluß an Schritt a) geprägt und/oder gefaltet wird. 5
6. Verfahren zur Herstellung einer Membran und/oder eines Membranträgers nach einem der vorgenannten Ansprüche, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- Bereitstellen eines auf einer Papiermaschine gefertigten im wesentlichen aus natürlichen, halbsynthetischen und/oder synthetischen Faserstoffen bestehenden Gegenstandes;
  - Pyrolyseren des Gegenstandes bei erhöhter Temperatur in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, wobei die Temperatur so gewählt wird, daß der Gegenstand nach der Behandlung einen Kohlenstoffanteil von mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-% aufweist;
  - Abscheiden von Kohlenstoff mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) von geeigneten Kohlenwasserstoffen auf den pyrolysierten Gegenstand.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die natürlichen Faserstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cellulose, Amylose, Stärke, Polyosen, Lignin, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Kokos, Kenaf, Ramie, Rosella, Sunn, Urena, Leinen, Baumwolle, Kapok, sowie Fasern aus Getreide-Stroh, Alfa- oder Esparto-Gras, Fique, Henequen, Manila, Phormium, Bagasse, Linters und dergleichen. 15
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die halbsynthetischen Faserstoffe ausgewählt sind aus Sulfat-Zellstoff, Sulfit-Zellstoff, Natron-Zellstoff, Cellulosederivate wie Celluloseester und -ether, Celluloseacetat, Alginat, Viskose, Kupferseide, Polyisoprene und dergleichen.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetischen Faserstoffe ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren von Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyurethan und dergleichen. 20
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand aus einem Papier besteht, ausgewählt aus Büttelpapier, Druckpapier, Filtrerpapier, Fließpapier, holzfreies Papier, holzhaltiges Papier, Kraftpapier, Krepppapier, Kartonpapier, Pappe, LWC-Papier, Ölpapier, Overlaypapier, Packpapier, Recyclingpapier, Synthesefaserpapier, Tissue und dergleichen. 25
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundmatrix Kohlenstoffzusätze wie Ruß, Aktivkohleruß, Kohlenstoff-Nanotubes (single und/oder multi walled), Kohlefaser und/oder dergleichen enthält.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt c) als forced flow CVI mit einem Druckgradienten von etwa 10 bis 2000 Pa, bevorzugt 100 bis 200 Pa, an der pyrolysierten Grundmatrix erfolgt. 30
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoff-Precursor aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Keramik-Precursor  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Silane wie Tetraethoxysilan (TEOS),  $\text{SiH}_4$ , Dichlorodimethylsilan (DDS), Methyltrichlorosilan (MTS), Trichlorosilyldichloroboran (TDADB), Hexadichloromethylsilyloxid (HDMSO),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  oder Mischungen davon verwendet werden. 35
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während Schritt c) zusätzlich flüchtige Übergangsmetallverbindungen zugesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an Schritt c) Übergangsmetalle und/oder deren Salze/Komplexe auf den Gegenstand bzw. die Membran aufgebracht werden.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Endprodukt zur Modifizierung der Porenstruktur nachfolgend oxidativ behandelt wird oder darin inkorporierte Salze herausgelöst werden, um weitere Porosität zu schaffen.
18. Flexibles flächiges poröses Material, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, gekennzeichnet durch eine dynamische Flexibilität der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 20%, bevorzugt mindestens 50% und besonders bevorzugt mindestens 100% gemessen durch Fallrohrtest auf einer Schüttung von 2,5 g ohne Vakuum. 45
19. Flexibles flächiges poröses Material, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, gekennzeichnet durch eine dynamische Flexibilität der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 30%, bevorzugt mindestens 70% und besonders bevorzugt mindestens 150% gemessen durch Fallrohrtest auf einer Schüttung von 2,5 g im Vakuum. 50
20. Material nach Anspruch 18 oder 19, gekennzeichnet durch ein Schüttgewicht der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von  $0,03\text{--}1 \text{ g/cm}^3$ , vorzugsweise von  $0,1\text{--}0,4 \text{ g/cm}^3$ .
21. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 20, gekennzeichnet durch eine statische Flexibilität der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 1%, bevorzugt mindestens 3%, und besonders bevorzugt mindestens 8%, gemessen als prozentuale Relaxation einer Schüttung von 2,5 g in einem zylindrischen Rohr von 21 mm Innendurchmesser nach Auflage eines Gewichts von 2 kg. 55
22. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 21, gekennzeichnet durch eine Härte der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und besonders bevorzugt mindestens 90%, gemessen als Siebrückstand in % einer 50 mesh Siebung nach 100 Fallversuchen im Fallrohrtest.
23. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 22, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt mindestens  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt mindestens  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .
24. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 23, gekennzeichnet durch eine Iodzahl der  $10 \times 18$  US-Mesh ( $2,00 \times 1,00$  mm) Siebfaktion von mindestens  $20 \text{ mg/g}$ , bevorzugt mindestens  $50 \text{ mg/g}$  und besonders bevorzugt mindestens  $100 \text{ mg/g}$ . 65
25. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 24, gekennzeichnet durch einen Veraschungsrückstand von maximal

# DE 100 51 910 A 1

- 15 Gew.-% bei zweistündiger Verbrennung in Gegenwart von Sauerstoff bei 1000°C.
26. Material nach einem der Ansprüche 18 bis 25, gekennzeichnet durch eine N<sub>2</sub>-Zahl von mindestens 90% im Sauerstoff-Stickstoff-Durchbruchsversuch.
27. Keramisches Material nach einem der Ansprüche 18 bis 26, gekennzeichnet durch einen Veraschungsrückstand von mindestens 90 Gew.-% bei zweistündiger Verbrennung in Gegenwart von Sauerstoff bei 1000°C.
- 5 28. Membran und/oder Membranträger, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei als der Grundmatrix ein geprägtes papierartiges Material verwendet wird, daß während des Herstellprozesses auf ein Flächenvolumen von mindestens 50 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, zusammengefaltet wird.
29. Membran und/oder Membranträger nach Anspruch 28, gekennzeichnet durch einen mittleren Faltenabstand von weniger als 15 mm, bevorzugt weniger als 5 mm.
- 10 30. Membran und/oder Membranträger, nach einem der Ansprüche 28 oder 29, gekennzeichnet durch einen Schrumpf von maximal 2% beim Erhitzen in inerter Atmosphäre von 20°C auf 800°C und anschließendem Abkühlen auf 20°C.
- 15 31. Verwendung der Membran, des Membranträgers bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 als kontinuierlich durchströmte Membran zur Trennung, Aufkonzentrierung und/oder Reinigung von Gasen und Flüssigkeiten.
- 20 32. Verwendung der Membran, des Membranträgers bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 in geeigneten Vorrichtungen zur Auftrennung von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen, wobei Sauerstoff im Permeat angereichert wird.
33. Verwendung der Membran, des Membranträgers bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 in geeigneten Vorrichtungen zur Abtrennung von Wasserstoff aus H<sub>2</sub>-haltigen Gemischen, wobei H<sub>2</sub> im Permeat angereichert wird.
- 25 34. Verwendung der Membran bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 in geeigneten Vorrichtungen zur Reinigung von Wasser.
35. Verwendung der Membran bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 in geeigneten Vorrichtungen als Filter zur Reinigung von Flüssigkeiten und/oder Gasen.
36. Verwendung der Membran bzw. des Materials nach einem der Ansprüche 18–30 als Katalysator oder Katalysatorträger.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

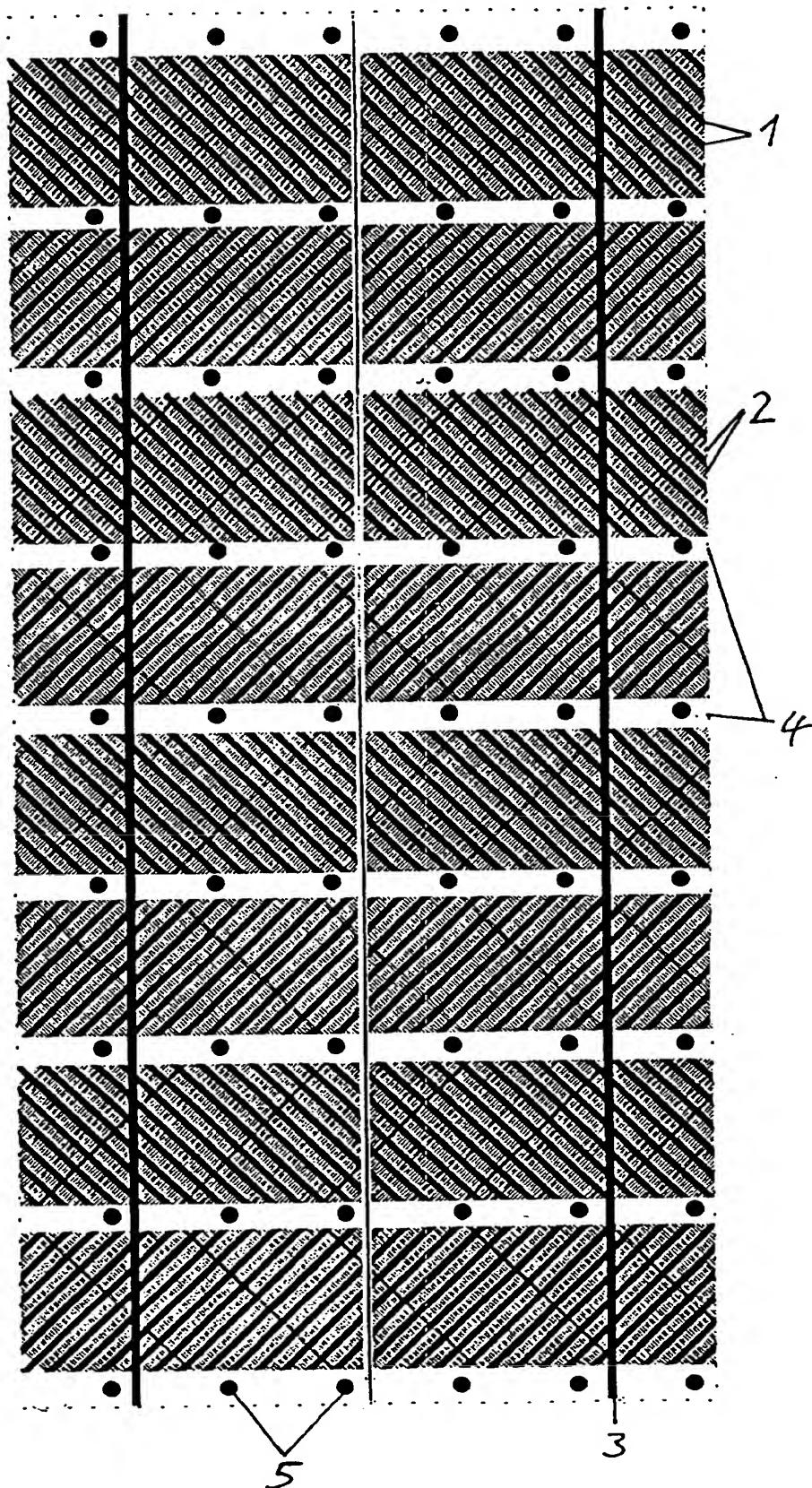
45

50

55

60

65

**FIGUR 1**

## FIGUR 2

